

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Смирновой Ксении Сергеевны

«Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1. Неорганическая химия

Интерес к химии лантанидов обусловлен высоким прикладным потенциалом их соединений. В частности, благодаря уникальным фотофизическим свойствам (высокие квантовые выходы, длительные времена жизни возбужденных состояний и узкие полосы излучения) лантаниды находят применение в светоизлучающих устройствах в качестве компонентов эмиссионного слоя, они служат агентами для биовизуализации, используются в люминесцентной дефектоскопии в качестве индикаторных веществ и во многих других областях. Вследствие того, что $4f$ -орбитали практически нечувствительны к лигандному окружению, лантаниды имеют характерные для каждого элемента спектры поглощения и эмиссии, представляющие собой набор достаточно узких полос. При этом, поскольку $f-f$ -переходы относятся к запрещенным, прямое возбуждение лантанидов малоэффективно, что приводит к низким молярным коэффициентам поглощения. Одним из возможных решений этой проблемы служит использование комплексов лантанидов с лигандами, способными поглощать свет и передавать энергию центральному атому металла, т.е. реализовывать так называемый «антенный эффект». В этой связи, очевидно, что основным мотивирующим фактором в этой области исследований является поиск лигандов, способных эффективно передавать энергию поглощенного кванта света иону лантанида с последующей люминесценцией последнего с получением необходимых спектральных характеристик люминофора. Особую ценность здесь имеет введение в область исследований новых классов соединений, структурно родственных лигандам, зарекомендовавшим себя в качестве эффективных антенн. К таковым относится ряд относительно малоизученных лигандов, содержащих в своем составе фрагмент енаминона $R_2N-CH=CH-CH=O$, которые сами по себе могут быть эффективны в качестве люминофоров. В этой связи проведение исследований, направленных на разработку методик синтеза координационных соединений ряда лантанидов(III) с производными β -енаминдиона с последующим выявлением присущих им корреляций структура – фотолюминесцентные свойства, является актуальной задачей.

В ходе диссертационного исследования Смирнова Ксения Сергеевна поставила перед собой цель, предполагающую разработку методов синтеза координационных соединений на основе лантанидов(III) – европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолия(III) – с 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом и его метокси-, метил- и хлорпроизводными с последующим изучением их структурных особенностей и фотолюминесцентных свойств. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в числе которых:

- разработка методов синтеза и выделения из реакционной смеси в индивидуальном виде новых координационных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона;
- полная характеристика полученных комплексов физико-химическими методами исследования (элементный и рентгенофазовый анализы, ИК-спектроскопия);
- подбор условий для кристаллизации полученных комплексов для дальнейшего установления строения соединений методом рентгеноструктурного анализа;
- детальное исследование фотолюминесцентных свойств органических лигандов и комплексов лантанидов(III) на их основе;
- установление влияния положения заместителей в структуре органических лигандов на строение и фотолюминесцентные свойства комплексных соединений, а также зависимости между природой лиганда и полученными параметрами люминесценции.

В целом, поставленные в работе задачи решены, что фактически, заложило основы нового направления, предполагающего синтез и изучение комплексов лантанидов с производными β -енаминдиона. При этом, работа выполнена на высочайшем экспериментальном уровне, полученные в ней результаты носят пионерский характер в области координационной химии лантанидов, выявленные закономерности важны для понимания взаимосвязи состава, строения и фотофизических свойств комплексов лантаноидов с β -енаминдионами.

Рецензируемая диссертация имеет следующую структуру: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, состоящее из двух крупных разделов, затем следуют краткое заключение, основные результаты и выводы. Завершают работу список цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 153 страницах, включая приложение на 27 страницах, список цитируемой литературы содержит 228 наименований.

В литературном обзоре обсуждаются синтез, строение и фотолюминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с кислородсодержащими лигандами. Данная глава включает в себя несколько разделов, первый из которых

посвящен синтезу и структурным особенностям комплексов лантанидов(III) с производными β -дикетоната, а второй – комплексным соединениям лантанидов с производными енаминона и β -енаминдиона. В заключительной части обзора рассматривается предполагаемый механизм люминесценции комплексов лантанидов(III), а также представлены результаты по исследованию фотолюминесцентных свойств для некоторых соединений.

В следующей главе описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеристике методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Синтезы и экспериментальные манипуляции соединений описаны со всей тщательностью, со множеством деталей, что имеет значение для воспроизведения результатов работы. Вопросы экспериментальная часть работы не вызывает.

Основная часть диссертационной работы Ксении Сергеевны посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных в диссертации задач. Автором работы проведено систематическое исследование, в результате которого разработаны методики синтеза новых комплексных соединений лантанидов(III) с β -енаминдионами. Всего получено 34 новых координационных соединения европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолия(III) с 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом и его замещенными производными. При этом, для каждой из шести серий комплексов с различными производными β -енаминдиона методики синтеза подбирались индивидуально путем варьирования мольного соотношения реагентов, растворителя, температуры, а также времени реакции.

С использованием рентгеноструктурного анализа удалось установить молекулярную и кристаллическую структуру 25 комплексов. Показано, что лиганд без заместителей в бензольном кольце проявляет как монодентатный, так и бидентатно-мостиковый способы координации, вследствие чего образуются моноядерные комплексы с координационным числом равным девяти или полимерные соединения с координационным числом десять. Наличие заместителя в орто-положении бензольного кольца приводит к образованию моноядерных соединений с координационным числом девять.

Впервые установлено, что β -енаминдионы демонстрируют ярко выраженную флуоресценцию с наносекундными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами, при этом цвет излучения для всей серии лигандов меняется от синего до бирюзового. При комплексообразовании перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) наблюдается для всех комплексов европия(III) и

большинства соединений самария(III). Установлена зависимость эффективности сенсбилизации от наличия и положения заместителя в бензольном кольце. Найдено, что в спектрах эмиссии всех комплексов европия(III) наблюдаются узкие интенсивные полосы с наибольшим квантовым выходом 22 % для соединения на основе параклорпроизводного и максимальным временем жизни возбуждённого состояния для комплекса с мета-метоксипроизводным (1.54 мс). В ряду комплексов самария(III) фотолюминесцентные свойства проявляют только соединения с 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом и его *орто*-метокси-, *мета*-метокси-, *пара*-хлор- и *пара*-метильными производными. Излучение, соответствующее электронным переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2-6$), наблюдается для комплексов тербия(III) с незамещённым, *пара*-метил- и *пара*-хлорзамещёнными лигандами. Все данные по люминесценции соединений такого класса получены впервые.

Работа Ксении Сергеевны вносит заметный вклад в развитие координационной химии лантанидов, она открывает возможность реализации направленного синтеза нового класса соединений с β -энаминдионами. Все результаты рентгеноструктурных исследований новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных. Диссертационная работа Ксении Сергеевны может быть отнесена к числу хорошо выполненных работ в области координационной химии лантанидов, изучения присущих им корреляций структура - свойство. Безусловно, это обусловлено влиянием химической школы высокого уровня, в которой была выполнена данная работа.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа и целого ряда других методов, умение анализировать массивы сложных экспериментальных данных.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных журналах, рецензируемых Web of Science и Scopus. Опубликованы тезисы 9-ти докладов на российских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней пренебрежимо мало, также как и неудачных выражений, таких как “задепонированы”, “кинетических кривых лигандов”, “производные β -дикетоната выполняют мостиковую функцию в работах” или “органические соединения с неароматическим звеном”. По работе можно высказать следующие замечания.

1. В работе подробно обсуждаются особенности молекулярных и кристаллических структур полученных комплексов лантанидов, присущие им фотолюминесцентные свойства, включая чистоту цвета и реализация антенного механизма. Вместе с тем, в той части работы, которая касалась “установления влияния положения заместителей в структуре органических лигандов на строение и фотолюминесцентные свойства комплексных соединений”, автор соотносит фотолюминесцентные свойства и структурную формулу лиганда. При этом не ясным осталось, влияет ли молекулярная и кристаллическая структура соединений на люминесцентные свойства, и есть ли здесь эффект упаковки. Кстати, полезным было бы сравнить фотолюминесцентные свойства кристаллических фаз с таковыми, представляющими собой разбавленные растворы комплексов в подходящей полимерной матрице.

2. Недостатком работы служит отсутствие общего заключения, в котором было бы приведено сравнение наиболее интересных фотолюминесцентных свойств полученных комплексов со свойствами комплексов лантанидов с кислородсодержащими лигандами с представлением корреляций структура-свойство.

3. Автором сказано, что “для шести серий комплексов с различными производными β -енаминдиона методики синтеза подбирались индивидуально для каждого случая” (имеется в виду лиганда), “при этом варьировались мольное соотношение реагентов, растворители, температура, время реакции и другие параметры”. Было бы целесообразным привести в работе таблицы, в которых аккумулировать условия экспериментов и полученные выходы. Вызывает также вопрос использование ацетонитрила в качестве растворителя. Способен ли он конкурировать с β -енаминдионами в реакции комплексообразования, и не с этим ли связаны системно средние выходы полученных комплексов при проведении реакции в ацетонитриле по сравнению с высокими выходами в случае реализации химических процессов в хлористом метиле? К примеру, выход $[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ в ацетонитриле составил 40%, тогда как в смеси хлористый метилен-изопропанол достигал 86%.

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Смирновой Ксении Сергеевны «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -энаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» полностью соответствует требованиям ВАК России. Данная работа, выполненная в области координационной химии, внесла существенный вклад в разработку методов синтеза комплексов лантанидов с замещенными производными β -энаминдиона, изучение их состава, строения, фотофизических свойств; определение взаимосвязи между строением и люминесцентными свойствами. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационное исследование соответствует критериям пунктов 9-11, 13, 14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Смирнова Ксения Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович



Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
e-mail: ikk@ioc.ac.ru



И. К. Коршевец

24 ноября 2023 г.

